

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-187418

(43)Date of publication of application : 03.08.1988

(51)Int.Cl.

G11B 5/706

(21)Application number : 62-018633

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1987

(72)Inventor :
OGAWA HIROSHI
SAITO SHINJI
MIURA TOSHIHIKO**(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve an electromagnetic conversion characteristic and wear of a durable head by forming ferromagnetic powder of ferromagnetic iron oxide powder, cobalt-modified ferromagnetic iron oxide powder or ferromagnetic alloy powder and of specific sizes.

CONSTITUTION: The ferromagnetic powder used for a magnetic layer is the ferromagnetic iron oxide powder or Co-contg. ferromagnetic iron oxide powder having $<0.30\mu\text{m}$ average particle length of the major axis measured by a transmission type electron microscope and $<300\text{\AA}$ crystallite size by an X-ray diffraction method, for which particularly the powder having $\leq 0.20\mu\text{m}$ average major axis length and $\leq 250\text{\AA}$ crystallite size is more preferable. The improvement in the electromagnetic conversion characteristic and the improvement in the wear of the durable head are thereby simultaneously attained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-187418

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月3日

G 11 B 5/706

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体

⑰ 特 願 昭62-18633

⑱ 出 願 昭62(1987)1月30日

⑲ 発 明 者 小 川 博 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 発 明 者 斉 藤 真 二 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 発 明 者 三 浦 俊 彦 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

- (1) 非磁性支持体上に非磁性粉末を結合剤中に分散させてなる下層を少くとも一層設け、その上に強磁性粉末を結合剤中に分散させてなる磁性層を設けた磁気記録媒体において、強磁性粉末が強磁性酸化鉄粉末、コバルト変成強磁性酸化鉄粉末、または強磁性合金粉末で、該強磁性粉末の透過型電子顕微鏡による平均長軸長が0.30 μm 未満、X線回折法による結晶サイズが300 Å 未満であることを特徴とする磁気記録媒体。
- (2) 下層の厚みが0.5 μm 以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の磁気記録媒体。
- (3) 磁性層の厚みが2 μm 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の磁気記録媒体。
- (4) 下層と磁性層がウエット・オン・ウエット方

式により設けられていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は磁気変換特性、耐久性、及びヘッド摩耗の改良された磁気記録媒体に関する。

(従来の技術及び問題点)

従来、ビデオテープ、オーディオテープ等の磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄粉末、強磁性合金粉末等を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体上に造設したものが広く用いられている。

近年、このような磁気記録媒体の高記録密度化と共に、高品位な画質、音質の要求がますます高くなっており、電磁変換特性の改良、特にC/N(キャリアとノイズの比)を上げ、B/N(パイアスノイズ)を下げる等が必要になってきている。

このためには、強磁性粉末を小さくして単位体積中の磁性体の数を増す必要がある。しかし、単位体積中の磁性体の数を単に増すために強磁性粉末の比表面積を増しても、強磁性体の表面に空隙

があいたりして、実際の粒子サイズは小さくなつていなかつたり、短軸と長軸の軸比が小さくなつたりすると、上記の目的を達成することが困難であつた。すなわち、空孔が生ずると磁化率の損失が大きくなり、また強磁性粉末と軸比が小さくなると磁気記録媒体の製造時における磁性体の配向性が悪くなる等の問題があつた。また、強磁性粉末を小さくすると、低抗磁力の成分(粉末)が増すためか、転写特性が悪化して、実用に供しなくなるという問題があつた。また、強磁性粉末を小さくすると、磁性層の光透過率が大きくなる。また、ビデオテープデッキ(VHS型、 β 型等)においてはテープの終端を波長約900nmの光を感じるフォトセンサーで検出しているため、テープの光透過率が10%以下でないとは誤動作する恐れが大きくなつた。このため、強磁性粉末を小さくする時には、磁性層中に遮光性の粉体を多量に入れる必要があり、場合によつては厚いバックコート層で遮光したり、別な遮光層を設ける必要があつた。

しかしながら、遮光性粉体を磁性層中に多量に

加えると電磁変換特性を悪化させ、また、バックコート層や別の遮光層で遮光を行うため、層を厚くするとバック層のオレンジピールによる表面性の悪化や電磁変換特性を劣化させる等の問題があつた。

また、転写特性を確保するために強磁性粉末の粒子サイズを大きくすると、ヘッド摩耗が増加するという問題があつた。

【問題点を解決するための手段】

本発明者らは上記の問題を解決するために種々検討を行つた結果、以下にのべる本発明によつてその目的を達成できることを見出した。

すなわち、本発明は

非磁性支持体上に非磁性粉末を結合剤中に分散させてなる下層を少くとも一層設け、その上に強磁性粉末を結合剤中に分散させてなる磁性層を設けた磁気記録媒体において、強磁性粉末が強磁性酸化鉄粉末、コバルト変成強磁性酸化鉄粉末、または強磁性合金粉末で、該強磁性粉末の透過型電子顕微鏡による平均長軸長が $0.30\mu\text{m}$ 未満、X線

回析法による結晶サイズが 300\AA 未満であることを特徴とする磁気記録媒体である。

本発明においては、特に下層の結合剤を非硬化性樹脂(熱硬化性樹脂)で、磁性層の厚さを $2\mu\text{m}$ 以下の場合、下層と磁性層をウェット・オン・ウェット方式で設けることが好ましい。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の磁性層に使用される強磁性粉末は透過型電子顕微鏡による測定で長軸の平均粒子長が $0.30\mu\text{m}$ 未満でX線回析法*で結晶子サイズが 300\AA 未満の強磁性酸化鉄粉末またはCo-含有強磁性酸化鉄粉末であり、特に、平均長軸長が $0.20\mu\text{m}$ 以下、結晶子サイズが 250\AA 以下のものが好ましい。

*仁田勇著、「X線結晶学」丸善出版に詳わしい。

長軸の平均粒子長が約 $0.3\mu\text{m}$ 以上の時や、結晶子サイズが約 300\AA 以上の場合は得られた磁気記録媒体の変調ノイズや、バイアスノイズが高くなるので好ましくない。

磁性層の抗磁力は $350\sim 5000\text{Oe}$ が好ましい。特に好ましくは $600\sim 2500\text{Oe}$ 、特別に好ましくは $800\sim 2000\text{Oe}$ 、 3500Oe 未満ではオーディオノーマルポジションテープとしての電磁変換特性が劣化するので好ましくない。また約 5000Oe 以上では信号を記録しにくくなるので好ましくない。

磁性層の厚さは $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。約 $2\mu\text{m}$ 以上では電磁変換特性が劣化するので好ましくない。

本発明で磁性層に用いる強磁性酸化鉄粉末は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、又はこれらの中間酸化鉄で FeO_x ($1.33 < x \leq 1.5$)で表わされる強磁性酸化鉄粉末であり、また本発明で用いられるコバルト含有強磁性酸化鉄粉末は上記の酸化鉄にCoが付加されたもの(コバルト変成)で Co-FeO_x ($1.33 < x \leq 1.5$)で表わされる。

また、本発明で磁性層に用いられる強磁性合金粉末は鉄を主成分とする合金粉末で、例えば次の方法によつて製造することができる。

(1) 針状オキシ水酸化物あるいはこれらに他金

錳を含有せしめたものあるいは、これらのオキシ水酸化物から得た針状酸化鉄を還元する方法（酸化鉄還元法）。

- (2) 強磁性金属を低圧の不活性ガス中で蒸発させる方法（低真空蒸発法）。
- (3) 強磁性体をつくり得る金属の塩の水溶液中で還元性物質（水素化ホウ素化合物、次亜リン酸塩あるいはヒドラジン等）を用いて還元し強磁性粉末を得る方法。
- (4) 強磁性金属の有機酸塩を加熱分解し、還元性気体で還元する方法。
- (5) 金属カルボニル化合物を熱分解する方法。
- (6) 水銀陰極を用い強磁性金属粉末を電析させたのち水銀と分離する方法。

本発明においては、上記方法(1)、(2)、(3)によって製造される強磁性金属粉末が使い易く、なかでも方法(1)によつて得られる粉末はコストと品質という点で最も望ましい。また、本発明の強磁性金属粉末を製造する際に、金属微粉末としての化学的安定性を改良するために粒子表面に酸化皮膜を

SnO_2 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiC 、酸化セリウム、コランダム、人造ダイヤモンド、 α -酸化鉄、ザクロ石、ガーネット、ケイ石、硝化ケイ素、窒化硼素、炭化ケイ素、炭化モリブデン、炭化硼素、炭化タングステン、チタンカーバイト、トリポリ、クイソウ土、ドロマイト等である。このうち好ましくは、カーボンブラック、 CaCO_3 、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 α -酸化鉄、 γ -酸化鉄等の無機粉末やポリエチレン粉末等のポリマー粉末があげられる。

これらは一般的研磨材として通常用いられ得るものであり、その粒径は、非磁性粉末が粒状の場合には $1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 、特に $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、が好ましく、針状の場合には長軸が $100\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、特に $100\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 、短軸が $1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 、特に $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、が好ましい。

本発明において、非磁性下層として用いられる結合剤は上記の如き硬化性樹脂でもよいが非硬化性樹脂である熱可塑性樹脂であつて、ポリイソシアネートの如き硬化剤（硬化反応成分）を含まな

設けることが望ましい。

強磁性合金粉末の組成は、 Fe 、 Fe-Ni 、 Fe-Ni-Co の如き純鉄、合金であり、さらに特性改良のために B 、 C 、 N 、 Al 、 Si 、 P 、 S 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Cu 、 Zn などの非磁性もしくは非金属の元素を少量含有させておくこともできる。

本発明は、上記の強磁性合金粉末の製造において、製造条件、等を前記の本発明で規定した平均長軸長及び(110)方向の結晶子サイズが得られるように選択する。

本発明における磁性層の厚さは 2μ 以下が好ましく、特に 1μ 以下が好ましい。磁性層の結合剤組成は、熱可塑性結合剤でもよいが、ビデオ、DAT等回転ヘッドを高速度で走らせる場合は、イソシアネート等で硬化させた硬化型結合剤を使用するのが好ましい。

本発明で下層に用いられる非強磁性粉末としてはカーボンブラック、グラファイト、酸化チタン、硫酸バリウム、 ZnS 、 MgCO_3 、 ZnO 、 CaO 、 γ -酸化鉄、二硫化 W 、二硫化 Mo 、窒化ホウ素、 MgO 、

いものが好ましい。

熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂（以下、塩酢ビ樹脂と称する）、官能基含有塩酢ビ樹脂、（メタ）アクリル酸エステル系共重合体、飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、官能基含有ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂等があり、特に官能基含有塩酢ビ樹脂、ポリウレタン樹脂及び官能基含有ポリウレタン樹脂が好ましい。官能基としては、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{COOM}$ 基、 $-\text{OM}$ 基、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{P}(\text{OM}')_2$ 基（ M は水素又はアルカリ金属、 M' は水素、アルカリ金属、又は炭化水素基を表す）等が好ましい。

また、ポリウレタン樹脂としては、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルエーテルポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン等が好ましい。

なお、一般の磁気記録媒体において下塗層を設けることが行われているが、これは支持体と磁性層等との接着性を向上させるために設けられるも

のであつて、厚さも約 $0.5 \mu\text{m}$ 以下で本発明の下層とは異なるものである。本発明においても下層と支持体と接着性を向上させるために下層を設けてもよい。

本発明における磁性層にはさらに潤滑剤、研磨材、分散剤、帯電防止剤、防錆剤等の一般に用いられている添加剤を含むことができる。

前記、下層における結合剤と非磁性粉末、上層における結合剤、磁性粉末及び必要に応じて種々の添加剤をそれぞれ有機溶剤を用いて混練し下層用及び上層用の塗布液をそれぞれ調製する。

分散、塗布液の塗布に用いる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；エチルエーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メチ

レンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼンなどの塩素化炭化水素等が選択して使用できる。

本発明で用いる支持体の素材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレートなどのポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、セルローストリアセテートなどのセルロース誘導体、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミドなどプラスチック等がある。

また、本発明においては、支持体の磁性層と反対の側にバック層を設けてもよい。

本発明で下層用の結合剤として非硬化性樹脂を用いる場合には、上記下層用塗布液及び上層用塗布液を湿潤状態で重畳して塗布する、いわゆるウエット・オン・ウエット塗布方式によることが好ましく、特に磁性層を $2 \mu\text{m}$ 以下の薄層にする場合に好ましい。

本発明で下層と磁性層をウエット・オン・ウエ

ット塗布方式とは、始め一層を塗布した後には湿潤状態で可及的速やかに次の層をその上に塗布する所謂逐次塗布方法、及び多層同時にエクストルージョン塗布方式で塗布する方法等をいう。

ウエット・オン・ウエット塗布方式としては特願昭59-259941号に示した磁気記録媒体塗布方法が使用できる。

第1図は本発明で両層を設けるのに用いられる逐次塗布方式の一例を示す説明であつて、連続的に走行するポリエチレンテレフタレート等の可撓性支持体1に塗布機(3)にて下層用塗布液(a)2をブレードし、その直後スレージングロール4にて該塗布面を平滑化し、該塗布液2が湿潤状態にある状態で別の押し出し塗布機(6)により次なる上層用塗布液(b)を塗布する。

第2図は本発明で両層を設けるのに好ましく用いられるエクストルージョン型同時重畳塗布方式の一例を示す説明図であつて、可撓性支持体1上に同時多層塗布装置8を用い塗布液(a)2と上層用塗布液(b)5とを同時に塗布する状態を説明する

ものである。両層を塗布した後には、磁場配向、乾燥、平滑化処理を施して磁気記録媒体とする。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によつて具体的に説明する。

以下、本発明を実施例を用いて説明する。

下層用塗布液A

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100部
塩酢ビ共重合体(スルホン酸基0.25%含有)	15部
重合度400	
ポリエステルポリウレタン(スルホン酸基0.1%含有)	5部
ポリイソシアネート(コロネートL-75)	6.7部
ミリスチン酸(工業用)	2部
ブチルステアレート(工業用)	1部
導電性カーボン(10mm)	10部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=7/3溶剤	適量

下層用塗布液B

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100部
塩酢ビ共重合体(ビニルアルコール分6%含有)	20部
ポリカーボネートポリウレタン	5部

特開昭 63-187418 (5)

ミリスチン酸(工業用)	2部
フタルステアレート(工業用)	1部
導電性カーボン(10 μ m)	10部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=7/3溶剤	適量

上層用塗布液 a

Co-r-FeOx ($x=1.46$, 抗磁力850Oe, 平均軸長0.28 μ m) 結晶子サイズ240Å	100部
塩酢ビ(スルホン酸基0.25%含有)重合度400)	15部
ポリエステルポリウレタン(スルホン酸基0.1%含有)	5部
ポリイソシアネート(コロネートL-75)	6.7部
ミリスチン酸(工業用)	2部
フタルステアレート(工業用)	2部
α -アルミナ(粒径0.1 μ)	3部
導電性カーボン(10 μ m)	1部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=7/3溶剤	適量

上層用塗布液 b

Co-r-FeOx (抗磁力1200Oe, 平均軸長0.21 μ m, 結晶子サイズ200Å)	100部
塩酢ビ(スルホン酸基1.025%含有)	15部

ポリエステルポリウレタン(スルホン酸基0.1%含有)	5部
ポリイソシアネート(コロネートL-75)	6.7部
ミリスチン酸(工業用)	2部
フタルステアレート(工業用)	1部
α -アルミナ(粒径0.1 μ m)	5部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=7/3溶剤	適量

上記塗布液を使用して、単層および重層塗布を行なった。なお重層塗布は公知の方法により wet on wet 重層塗布を行なった。

塗布液の組合せおよび評価結果を以下に示す。使用した支持体は、14 μ m 厚のポリエチレンテレフタレート。

上層用塗布液 c

上層用塗布液 a の Co-r-FeOx のかわりに以下を使用した。

Fe-Zn-Ni 合金(抗磁力1200Oe, 平均軸長0.18 μ 結晶子サイズ150Å)

上層用塗布液 d

上層用塗布液 a の Co-r-FeOx のかわりに以下を使用した。

Co-FeOx ($x=1.46$, 抗磁力 850 Oe
平均軸長 0.35 μ 結晶子サイズ310Å)

上層用塗布液 e

上層用塗布液 a の Co-r-FeOx のかわりに以下を使用した。

Fe-Zn-Ni 合金(抗磁力 1200 Oe, 平均軸長
0.32 μ 結晶子サイズ 300 Å)

N _h	上 層 塗布膜	下 層 塗布膜	上層厚 (μm)	下層厚 (μm)	V S (dB)	C/N (dB)	ステルライフ (分)	ヘッド摩耗 (μm)
1	a	A	0.5	3.5	2.3	2.5	120	3
2	a	A	1.0	3.0	2.2	2.3	120	3
3	a	A	2.0	2.5	1.9	2.0	120	3
C-1	a	A	2.5	1.5	0.8	0.7	120	3
4	a	A	0.5	1.5	2.3	2.4	120	3
5	a	A	0.5	0.5	2.3	2.2	100	4
C-2	a	A	0.5	0.3	1.8	1.1	40	7
6	a	B	1.0	3.0	2.4	2.6	120	2
7	b	A	1.0	3.0	3.8	4.2	120	2
8	b	B	1.0	3.0	4.1	4.4	120	1

C-3	a	-	1.0	-	0.0	0.0	30	12
C-4	b	-	1.0	-	1.2	0.8	20	10
C-5	a	-	4.0	-	0.0	0.5	120	11
C-6	b	-	4.0	-	1.4	1.6	120	9
9	c	A	1.0	3.0	5.7	6.2	90	1
C-7	d	A	1.0	3.0	0.5	0.2	120	8
C-8	e	A	1.0	3.0	3.8	2.5	90	6

上記表により、本発明の目的である、電磁気特性の改善とともに、耐久性ヘッド摩耗の改善が同時に実現できる。

特開昭63-187418 (7)

手形 発 補 正 書

昭和62年3月4日

特許庁長官 殿

〔発明の効果〕

上記の結果からNo 1～3、C-1で上層の厚みが2.0 μ 以下がV S、C/Nが高く好ましいことがわかる。

No 4, 5, C-2で、下層の厚さは0.5 μ 以上がV S、C/Nが高く、ステルライフが長いので好ましいことがわかる。

No 6, で下層の強磁性体、結合剤処方が異なつても効果があることがわかる。

No 7, 8で、上層の強磁性体が変わつても効果があることがわかる。

C-3, C-4は、下層を設けず上層のみ薄く塗布しても効果がないことがわかる。

C-5, C-6は、下層を設けず、上層のみを厚く塗布しても効果がないことがわかる。

No 9により、上層に強磁性合金微粉末を使用しても本発明の目的が達成されることがわかる。

C-7, C-8により、長軸長、が0.30 μm 以上、結晶子サイズが300 \AA 以上になると本発明の目的が達成されないことがわかる。

1. 事件の表示

昭和62年特許第018633号

2. 発明の名称

磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

名称 (520) 富士写真フィルム株式会社

4. 代理人

〒100

住所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 霞が関ビル29階

霞が関ビル内郵便局 私書箱第49号 電話 (581)-9601 (代表)

吉本 幸子 3年 3月 3日 戸籍

氏名 井理士 (8107) 佐々木 清隆 (ほか3名)

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数: 0

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を次の通りに補正する。

方式
特許

1) 明細書の第3頁12行目の「 ρ 」を「8 mm」と補正する。

2) 同書第6頁8行目の「2000Oe」を「2000Oeである。」と補正する。

3) 同書第8頁11～12行目の「本発明における……結合剤」を「本発明における磁性層の結合剤」と補正する。

4) 同書第9頁11行目の「一般的研磨剤」を「一般的に研磨剤又は顔料」と補正する。